

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. September 2005 (01.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/079732 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/13**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/012982

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. November 2004 (16.11.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 008 604.4
21. Februar 2004 (21.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **WELLA AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PASQUIER, Cécile**
[CH/CH]; Impasse des Primevères 1, CH-1723 Marly
(CH). **KIENER, Caroline** [CH/CH]; Route du Confin 3,
CH-1723 Marly (CH). **BRAUN, Hans-Jürgen** [DE/CH];
Kapellacker 19, CH-3182 Ueberstorf (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **WELLA AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

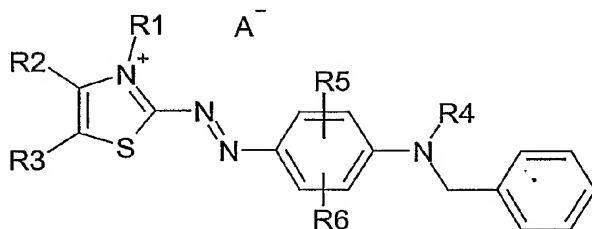
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HAIR DYE FOR DYEING AND LIGHTENING KERATIN FIBERS

(54) Bezeichnung: HAARFÄRBEMITTEL ZUM GLEICHZEITIGEN FÄRBen UND AUFHELLEN VON KERATINFASERN



enthalten, und (c) einen basischen pH-Wert aufweisen.

(57) Abstract: The invention relates to agents for lightening and
dyeing keratin fibers, particularly hair, characterized in that said
agents comprise (a) an oxidizing agent and (b) at least one thia-
zolium azo dye of formula (I), and have (c) a basic pH-value.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden
Erfindung sind Mittel zur gleichzeitigen Aufhellung und Färbung
von Keratinfasern -insbesondere Haaren-, welche dadurch
gekennzeichnet ist, dass sie (a) ein Oxidationsmittel sowie
(b) mindestens einen Thiazoliumazofarbstoff der Formel (I)

WO 2005/079732 A1

B e s c h r e i b u n g

Haarfärbemittel zum gleichzeitigen Färben und Aufhellen von Keratinfasern

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mittel zum gleichzeitigen Färben und Aufhellen von Keratinfasern, wie zum Beispiel Wolle, Seide oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, welche mindestens einen Thiazoliumazofarbstoff enthalten.

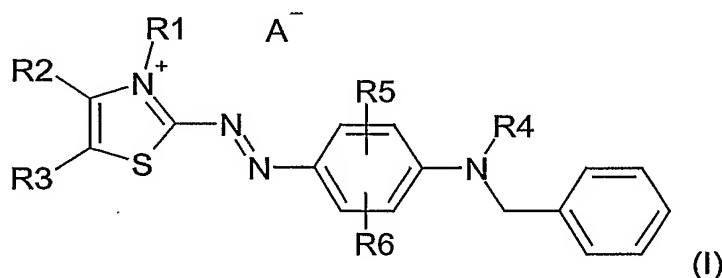
Für die farbverändernde Behandlung von Keratinfasern werden in der Regel zwei Färbeverfahren angewendet. Im ersten Verfahren wird die Färbung mit sogenannten oxidativen oder permanenten Färbemitteln unter Verwendung einer Mischung aus verschiedenen Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen und eines Oxidationsmittels erzeugt. Bei Bedarf können bei diesem Verfahren zur Abrundung des Färbeergebnisses oder zur Erzeugung von besonderen Farbeffekten sogenannte direktziehende (nicht-oxidative) Farbstoffe zugesetzt werden. Das zweite Verfahren bedient sich ausschließlich direktziehender Farbstoffe, die in einer geeigneten Trägermasse auf die Fasern aufgebracht werden. Dieses Verfahren ist einfach anzuwenden, ausgesprochen schonend und zeichnet sich durch eine geringe Schädigung der Keratinfaser aus. An die hierbei verwendeten direktziehenden Farbstoffe werden eine Vielzahl von Anforderungen gestellt. So müssen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die Erzielung von Färbungen in der gewünschten Intensität ermöglichen, was unter anderem auch eine ausreichende Wasserlöslichkeit voraussetzt. Außerdem wird für die erzielten Färbungen eine gute Lichtechtheit, Säureechtheit und Reibechtheit gefordert.

Im Vergleich zu oxidativen Färbungen besitzen nicht-oxidative Färbungen in der Regel jedoch eine geringere Haltbarkeit und einen schlechteren Farbausgleich. Zudem sind direktziehende Färbemittel in der Regel nicht in der Lage das Haar "hellerzufärben", da viele Direktzieher die zum Aufhellen benötigten Oxidationsmittel und/oder den erforderlichen pH-Wert von größer/gleich 9 nicht vertragen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Färbemittel auf der Basis von gegenüber basischen pH-Werten und Oxidationsmitteln beständigen direktziehenden Farbstoffen -insbesondere für den blauen Farbbereich- zur Verfügung zu stellen.

Es wurde nunmehr gefunden, dass diese Aufgabe durch den Einsatz von bestimmten Thiazoliumazofarbstoffen gelöst werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur gleichzeitigen Aufhellung und Färbung von Keratinfasern -insbesondere Haaren-, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es (a) ein Oxidationsmittel sowie (b) mindestens einen Thiazoliumazofarbstoff der Formel (I) enthält, und (c) einen basischen pH-Wert aufweist,



wobei

R1 eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine (C₁-C₆)-Alkoxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Amino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine (C₁-C₆)-Alkylamino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Di-(C₁-C₆)-alkylamino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Cyano-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Benzylgruppe darstellt;

R2 und **R3** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkoxygruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₁₂)-alkylaminogruppe, eine (C₁-C₁₂)-Hydroxyalkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₁₂)-hydroxyalkylaminogruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe, oder eine substituierte oder unsubstituierte Heteroarylgruppe darstellen;

R4 gleich Wasserstoff, einer gesättigten oder ungesättigten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, einer mit einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, einer Hydroxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, einer Amino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe oder einer Benzylgruppe ist;

R5 und **R6** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkoxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkylaminogruppe, oder eine Di(C₁-C₁₂)-alkylaminogruppe darstellen; und

A⁻ gleich einem Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist.

Unter den vorgenannten Verbindungen der Formel (I) sind solche bevorzugt, bei denen **R1** gleich einer gesättigten oder ungesättigten (C₁-C₁₂)-

Alkylgruppe ist, wobei Verbindungen der Formel (I), bei denen **R1** gleich einer gesättigten oder ungesättigten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe und **R4** gleich einer gesättigten oder ungesättigten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe ist, besonders bevorzugt sind.

A⁻ ist vorzugsweise gleich Chlorid, Bromid, Jodid, Hydrogensulfat, Sulfat, Toluolsulfonat, Benzolsulfonat, Monomethylsulfat, Hexafluorphosphat, Hexafluorantimonat, Tetrafluorborat, Tetraphenylborat, Formiat, Acetat oder Propionat, wobei das Chloridion, das Bromidion, das Monomethylsulfation und das Acetation besonders bevorzugt sind.

Als geeignete Verbindung der allgemeinen Formel (I) können beispielsweise genannt werden:

3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]-azo]-thiazolium-acetat, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid,

3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl-(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl-(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Ethyl(phenyl-methyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl-(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methyl-phenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl-(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Ethyl-(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-acetat, 3-Methyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3-Methyl-2-[[4-[(phenyl-methyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3-Methyl-2-[[4-[(phenyl-methyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Methyl-2-[[4-[(phenyl-methyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[(phenyl-methyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[(phenyl-

methyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazoliumchlorid, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazoliumbromid, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazoliumacetat, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3-methyl-thiazoliumchlorid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-monomethylsulfat und

2-[[4-[Bis(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-acetat.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind

3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-

3,4-dimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]-2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-bromid und 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-monomethylsulfat und 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-acetat.

Die Verbindungen der Formel (I) sind in dem erfindungsgemäßen Färbemittel vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 8 Gewichtsprozent, enthalten.

Das erfindungsgemäße Färbemittel kann neben den Farbstoffen der Formel (I) zusätzlich noch weitere bekannte, gegenüber Oxidationsmitteln stabile, direktfärbende Farbstoffe enthalten, wie zum Beispiel 3-(2',6'-Diaminopyridyl-3'-azo)-pyridin (= 2,6-Diamino-3-((pyridin-3-yl)azo)pyridin), N,N-Di(2-hydroxyethyl)-3-methyl-4-((4-nitrophenyl)-azo)-anilin (Disperse Red 17, CI 11210), 3-Diethylamino-7-(4-dimethylaminophenylazo)-5-phenyl-phenaziniumchlorid (CI 11050),

4-(2-Thiazolylazo)-resorcin, 4-((4-Phenylamino)azo)benzosulfonsäure-natriumsalz (Orange IV), 1-((3-Aminopropyl)amino)-9,10-anthracendion (HC Red No. 8), 3',3'',4,5,5',5'',6,7-Octabromphenolsulfonphthalein (Tetrabromphenol Blue), 1-((4-Amino-3,5-dimethylphenyl)-(2,6-dichlorphenyl)-methylen)-3,5-dimethyl-4-imino-2,5-cyclo-hexadien-Phosphorsäure (1:1) (Basic Blue 77), 3',3'',5',5''-Tetrabrom-m-kresolsulfonphthalein, 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-Dinatriumsalz (Acid Yellow 1, CI 10316), 4-[2'-Hydroxy-1'-naphthyl]azo]-benzosulfonsäure-Natriumsalz (Acid Orange 7, CI 15510), 3',6'-Dihydroxy-2',4',5',7'-tetraiodospiro-[isobenzofuran-1(3H), 9'(9H)-xanthen]-3-on-Dinatriumsalz (Acid Red 51, CI 45430), 6-Hydroxy-5-((2-methoxy-5-methyl-4-sulfophenyl)azo)-2-Naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (FD&C Red 40, CI 16035), 2,4-Dinitro-1-naphthol-Natriumsalz (Acid Yellow 24; CI 10315), 2',4',5',7'-tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxy-Spiro(isobenzofuran-1(3H), 9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (Acid Red 92; CI 45410), 4-(2-Hydroxy-1-naphthylazo)-3-methyl-benzolsulfonsäure-natriumsalz (Acid Orange 8, CI 15575), 2-Amino-1,4-naphthalindion, Dithizon (1,5-Diphenylthiocarbazon), N-(2-Hydroxyethyl)-2-nitro-4-trifluormethyl)anilin (HC Yellow 13), N-(2-hydroxyethyl)-4-nitro-anilin und 4-Chlor-N-(2,3-dihydroxypropyl)-2-nitro-anilin, 1-Methyl-4-((methylphenylhydrazono)methyl)pyridinium-methylsulfat (Basic Yellow No. 87), 3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid, 3-[(3-Methyl-5-hydroxy-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo]-trimethylammonio-benzol-chlorid (Basic Yellow No. 57), 2-((4-Aminophenyl)azo)-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-ium-chlorid (Basic Orange No. 31), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (Basic Red No. 22, CI 11055), 2-((4-(Dimethylamino)phenyl)azo)-1,3-dimethyl-1H-imidazolium-chlorid (Basic Red No. 51), 1,4-Dimethyl-5-[[4-[methyl(phenylmethyl)-amino]phenyl]azo]-1,2,4-triazolium-bromid (Basic Red No. 46), N,N,N-

Trimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]-amino]-1-propanaminium-methylsulfat, N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-chlorid und N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-bromid.

Der Gesamtgehalt an Farbstoffen der Formel (I) und direktfärbende Farbstoffen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel beträgt etwa 0,01 bis 15 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 0,1 bis 12 Gewichtsprozent.

Selbstverständlich können dem erfindungsgemäßen Färbemittel auch Oxidationsfarbstoffvorstufen, wie zum Beispiel o,p,m-Phenylendiamine, o,p,m-Aminophenole, Diphenole oder 4,5-Diaminopyrazole zugesetzt werden.

Die zusätzlichen Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen können in dem Färbemittel jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten sein.

Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung sein, eine Creme, ein Gel, eine tensidhaltige schäumende Lösung (Shampoo, Aerosol), eine Emulsion oder ein anderer für die Anwendung auf dem Haar geeigneter, wasserhaltiger Träger sein. Es ist ebenfalls möglich, dass das erfindungsgemäße Färbemittel in Form von Pellets, Granulaten oder Pulvern vorliegt, die vor der Anwendung in einer wässrigen Zubereitung –beispielsweise in Wasser oder einer wässrigen Oxidationsmittelzubereitung– gelöst werden.

Die Zusammensetzung dieser Mittel stellt eine Mischung der Farbstoffkomponente mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische einwertige oder mehrwertige Alkohole, deren Ester und Ether, beispielsweise Alkanole, insbesondere mit 1 bis 4C-Atomen, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Butanol, Isobutanol, zweiwertige und dreiwertige Alkohole, insbesondere solche mit 2 bis 6 C-Atomen, beispielweise Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Polyalkylenglykole, wie Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykol, niedere Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonopropylether, Ethylenglykolmonobuthylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Triethylenglykolmonomethylether oder Triethylenglykolmonoethylether, Ketone und Ketoalkohole, insbesondere solche mit 3 bis 7 C-Atomen, wie zum Beispiel Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylphenylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, und Diacetonalkohol, Ether, wie zum Beispiel Dibuthylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diisopropylether, Ester wie zum Beispiel Ethylformiat, Methylformiat, Methylacetat, Ethylacetat, Propylacetat, Butylacetat, Phenylacetat, Ethylenglykolmonoethyletheracetat, und Essigsäurehydroxyethylester, Amide wie zum Beispiel Dimethylformamid und Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, sowie Harnstoff, Tetramethylharnstoff und Thiodiglykol.

Weiterhin können in dem erfindungsgemässen Färbemittel Netzmittel

oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren, nichtionogenen oder zwitterionischen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, α -Olefinsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanamide, oxethylierte Fettsäureester, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkylpolyglucoside, Verdickungsmittel wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Vaseline, Paraffinöl, Fettsäuren, und andere Fettkomponenten in Emulgierform, wasserlösliche polymere Verdickungsmittel wie natürliche Gummen, Guargummi, Xanthangummi, Johannisbrotkernmehl, Pektin, Dextran, Agar-Agar, Amylose, Amylopektin, Dextrine, Tone oder vollsynthetische Hydrokolloide wie zum Beispiel Polyvinylalkohol, sowie außerdem Pflegestoffe wie Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothersäure, wasserlösliche kationische Polymere, Proteinderivate, Provitamine, Vitamine, Pflanzenextrakte, Zucker und Betain, Hilfsstoffe wie Feuchthaltmittel, Elektrolyte, Antioxidantien, Fettamide, Sequestrierungsmittel, filmbildende Agentien und Konservierungsmittel, enthalten sein. Neben Wasser kann auch ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel oder ein Gemisch derartiger Lösungsmittel sowie ein Wasser/Lösungsmittel-Gemisch verwendet werden.

Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Das gebrauchsfertige erfindungsgemäße Färbemittel wird unmittelbar vor Gebrauch durch Mischen der die Farbstoffe enthaltenden Farbträgermasse mit einem Oxidationsmittel hergestellt.

Als Oxidationsmittel kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 1- bis 12-prozentigen, vorzugsweise einer 3- bis 9-prozentigen, wässrigen Lösung, in Betracht. Das Gewichtsverhältnis zwischen Farbträgermasse und Oxidationsmittel beträgt hierbei vorzugsweise etwa 5:1 bis 1:3, insbesondere 1:1 bis 1:2. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Konzentrationen an oxidativen Farbstoffvorstufen im Färbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung der Keratinfaser (insbesondere der Haare) beabsichtigt ist, verwendet. Für den Fall, dass eine Aufhellung der Keratinfasern von bis zu 6 Tons tufen beabsichtigt ist, ist der Zusatz von Persulfaten, wie zum Beispiel Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat oder Natriumpersulfat und deren Mischungen, möglich, sofern die verwendeten Farbstoffe der Formel (I) gegenüber Persulfaten stabil sind.

Das pH-Wert des gebrauchsfertigen erfindungsgemäßen Färbemittel stellt sich bei der Mischung der Farbträgermasse mit dem Oxidationsmittel auf einen pH-Wert ein, der durch die pH-Werte der Farbträgermasse des Oxidationsmittel sowie durch das Mischungsverhältnis bestimmt wird. Das gebrauchsfertige Mittel weist einen basischen pH-Wert von größer 7, vorzugsweise einen pH-Wert von 8 bis 11, auf. Die basische Einstellung erfolgt hierbei vorzugsweise mit Ammoniak, wobei jedoch auch organische Amine, zum Beispiel 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Monoethanolamin und Triethanolamin, oder Mischungen von organischen Aminen und Ammoniak sowie anorga-

nische Basen wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumphosphat, Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$), Dinatriumhydrogenphosphat Verwendung finden können. Bei zu hohen pH-Werten kann mit anorganischen oder organischen Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure, Milchsäure, Ascorbinsäure, Zitronensäure oder Weinsäure, korrigiert werden.

Anschließend trägt man eine für die Färbebehandlung ausreichende Menge, im allgemeinen etwa 30 bis 120 Gramm, dieses Gemisches auf die Keratinfaser auf und läßt das Gemisch bei etwa 15 bis 50 °C, vorzugsweise 30 bis 40 °C, etwa 1 bis 60 Minuten lang, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten lang, auf die Keratinfaser einwirken, spült sodann die Keratinfaser mit Wasser aus und trocknet sie. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird die Keratinfaser getrocknet.

Außerdem ist es möglich, bei Färbungen von unterschiedlich stark geschädigtem Haar (beispielsweise Nachfärbungen schon oxidativ gefärbter Haarpartien), auf die vorgeschädigten Haarpartien (zum Beispiel die Haarspitzen) die Farbträgermasse ohne Oxidationsmittel -pur oder nur mit einer weiteren sauren, neutralen oder basischen wässrigen Komponente verdünnt- aufzutragen, während man auf die gering oder gar nicht vorgeschädigten Haarpartien (beispielsweise den Haaransatz und die Haarlängen) die mit dem Oxidationsmittel vermischte Farbträgermasse aufträgt. Die zur Verdünnung eingesetzte wässrige Komponente kann die vorstehend genannten üblichen Zusätze für Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen enthalten. Dieses Verfahren ermöglicht auf die Haarbeschaf-

fenheit abgestimmte Färbungen, die sich durch einen haarschonenden Ausgleich zwischen Ansatz und Spitzen auszeichnen, was bei der Verwendung von üblichen oxidativen Haarfärbemitteln nicht möglich ist, da zum Kuppeln der Farbstoffvorstufen immer ein Oxidationsmittel benötigt wird.

Das erfindungsgemäße Färbemittel ermöglicht Färbungen, die sich durch ihre besondere Farbtintensität und Leuchtkraft, einen guten Farbausgleich zwischen geschädigtem und ungeschädigtem Haar (zum Beispiel zwischen Haarspitzen und Haarnachwuchs) sowie durch eine besonders gute Lichtechtheit und Schweißbeständigkeit auszeichnen.

Die Farbstoffe sind zum Teil an sich bekannt. Die Herstellung der Farbstoffe der Formel (I) kann in Analogie zur bekannten Herstellungsverfahren, wie zum Beispiel via Azokupplung von 2-Aminothiazolderivaten mit N-Benzyl-Aminophenyl-Derivaten, und nachfolgende Quaternisierung, oder via oxidativen Kondensation von Thiazolon-hydrazonen mit N-Benzylaminophenyl-Derivaten erfolgen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne diesen hierauf zu beschränken.

Beispiele

Färbebeispiele 1 bis 8: Vergleichsversuche

0,53 g	Farbstoff der Formel (I)
5,00 g	Ethanol
4,00 g	Decylglucosid
0,20 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz
ad 100,00 g	Wasser, vollentsalzt

A) Erfindungsgemäß

5 g der vorstehenden Färbelösung werden mit 5 g einer 9 %igen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Die Färbelösung wird durch Zugabe von Ammoniak auf den gewünschten pH-Wert eingestellt. Das erhaltene gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf zu 80% ergrautes Haar aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt wird. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült, mit einem Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser ausgespült und so- dann getrocknet.

B) Nicht-erfindungsgemäß (ohne Wasserstoffperoxid)

5 g der vorstehenden Färbelösung werden mit 5 g Wasser ver- mischt. Die Färbelösung wird durch Zugabe von Ammoniak auf den gewünschten pH-Wert eingestellt. Das erhaltene gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf zu 80% ergrautes Haar aufgetra- gen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt wird. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lau-

warmem Wasser ausgespült, mit einem Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Bsp.	Verbindung der Formel (I)	pH Wert der Mischung	Farbton nach dem Färben A: mit H₂O₂ B: ohne H₂O₂
1.	3-Methyl-2-[[4-[methyl-(phenylmethyl)amino]-phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat	9,5	A) helles Königsblau B) Königsblau
2.	3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl-(phenylmethyl)amino]-phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat	9,3	A) helles Königsblau B) Königsblau
3.	3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl-(phenylmethyl)amino]-phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat	9,3	A) helles Königsblau B) Königsblau
4.	3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl-(phenylmethyl)-amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat	9,1	A) helles Königsblau B) Königsblau

5.	2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat	9,4	A) helles Königsblau B) Königsblau
6.	2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-monomethylsulfat	9,4	A) helles Königsblau B) Königsblau
7.	2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-monomethylsulfat	9,4	A) helles Königsblau B) Königsblau
8.	2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-monomethylsulfat	9,4	A) helles Königsblau B) Königsblau

Beispiele 9 bis 13: stark aufhellendes Färbemittel

Aufhellende Pulverbasis

20,0 g	Kaliumpersulfat
30,0 g	Ammoniumpersulfat
24,0 g	Natriumsilicat
12,5 g	Magnesiumoxid
5,0 g	Hydroxycellulose
6,0 g	Seifenperlen
2,0 g	disperse Kieselsäure
0,5 g	Dinatrium-EDTA

0,1 g Farbstoff der Formel (I) gemäß Tabelle 2 werden in 9,9 g der aufhellenden Pulverbasis eingearbeitet. Anschließend wird das so erhaltene Färbepulver mit 20 g einer 12%igen wässrigen Peroxidlösung vermischt und in einer Mischschale homogen verrührt, und sodann auf trockene dunkelblonde Naturhaare aufgebracht. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40°C werden die Haare mit lauwarmen Wasser ausgespült, mit einem Shampoo gewaschen, mit lauwarmen Wasser ausgespült und sodann getrocknet.

Die verwendeten Farbstoffe sowie die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefasst

Tabelle 2

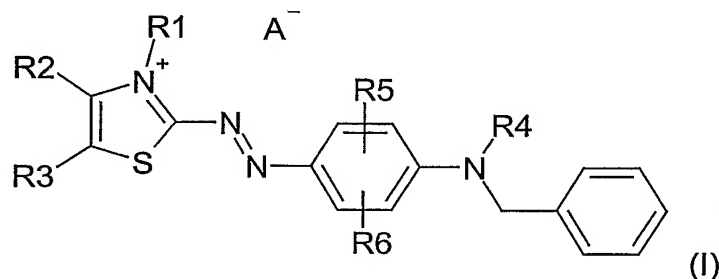
Bsp.	Verbindung der Formel (I)	Farbton nach dem Färben
9.	3-Methyl-2-[[4-[methyl-(phenylmethyl)amino]-phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat	Stahlblau
10.	3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl-(phenylmethyl)amino]-phenyl]-azo]-thiazolium-monomethylsulfat	Stahlblau
11.	3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl-(phenylmethyl)-amino]phenyl]-azo]-thiazolium-monomethylsulfat	Stahlblau
12.	2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3-methylthiazolium-monomethylsulfat	Stahlblau

13.	2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-monomethylsulfat	Stahlblau
-----	---	-----------

Alle Prozentangaben in der vorliegenden Anmeldung stellen, sofern nicht anders angegeben, Gewichtsprocente dar.

Patentansprüche

1. Mittel zur gleichzeitigen Aufhellung und Färbung von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es (a) ein Oxidationsmittel sowie (b) mindestens einen Thiazoliumazofarbstoff der Formel (I) enthält, und (c) einen basischen pH-Wert aufweist,



wobei

R1 eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine (C₁-C₆)Alkoxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Amino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine (C₁-C₆)-Alkylamino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Di-(C₁-C₆)-alkylamino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Cyano-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Benzylgruppe darstellt;

R2 und **R3** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkoxygruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₁₂)-alkylaminogruppe, eine (C₁-C₁₂)-Hydroxyalkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₁₂)-hydroxyalkylaminogruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe, oder eine substituierte oder unsubstituierte

Heteroarylgruppe darstellen;

R4 gleich Wasserstoff, einer gesättigten oder ungesättigten (C_1 - C_{12})-Alkylgruppe, einer mit einem Halogenatom substituierten (C_1 - C_{12})-Alkylgruppe, einer Hydroxy-(C_1 - C_{12})-alkylgruppe, einer Amino-(C_1 - C_{12})-alkylgruppe oder einer Benzylgruppe ist;

R5 und **R6** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine gesättigte oder ungesättigte (C_1 - C_{12})-Alkylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine (C_1 - C_{12})-Alkoxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C_1 - C_{12})-Alkylaminogruppe, oder eine Di(C_1 - C_{12})-alkylaminogruppe darstellen; und **A⁻** gleich einem Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass **R1** gleich einer gesättigten oder ungesättigten (C_1 - C_{12})-Alkylgruppe ist.

3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass **R4** gleich einer gesättigten oder ungesättigten (C_1 - C_{12})-Alkylgruppe ist.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass **A⁻** gleich einem Chlorid-, Bromid-, Jodid-, Hydrogensulfat-, Sulfat-, Toluolsulfonat-, Benzolsulfonat-, Monomethylsulfat-, Hexafluorphosphat-, Hexafluorantimonat-, Tetrafluorborat-, Tetraphenylborat-, Formiat-, Acetat- oder Propionat-Anion ist.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) ausgewählt ist aus 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]-azo]-thiazolium-

monomethylsulfat, 3-Methyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]-azo]-thiazolium-acetat, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)-amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)-amino]-phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)-amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,5-Dimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl-(phenylmethyl)-amino]phenyl]azo]-thiazolium-chlorid, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl-(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-bromid, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4,5-Trimethyl-2-[[4-[methyl(phenylmethyl)amino]phenyl]azo]-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methyl-phenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl(phenyl-methyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Ethyl(phenyl-methyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3-methyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-bromid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-bromid,

2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)-amino]2-methylphenyl]azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-acetat, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-bromid und 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-monomethylsulfat und 2-[[4-[Ethyl(phenylmethyl)amino]2-methylphenyl]azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-acetat.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent enthalten ist.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens einen weiteren oxidationsstabilen direktziehenden Farbstoff und/oder Oxidationsfarbstoffvorstufe enthält.

8. Mittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das gebrauchsfertige Färbemittel einen pH-Wert von 8 bis 11 aufweist.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich ein Persulfat enthält.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form eines 2-Komponenten-Mittels, bestehend aus einer mindestens einen Thiazoliumazofarbstoff der Formel (I) enthaltenden Farbträgermasse (A) und einer ein Oxidationsmittel enthaltenden Komponente (B), vorliegt.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 101 18 271 A1 (HENKEL KGAA) 14 March 2002 (2002-03-14) claims 1-21	1-12
A	DE 36 02 587 A1 (HOECHST AG; HOECHST AG, 6230 FRANKFURT, DE) 30 July 1987 (1987-07-30) example 1	1-12
A	DE 28 22 912 A1 (HOECHST AG) 29 November 1979 (1979-11-29) example 26	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 March 2005

Date of mailing of the international search report

23/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lindner, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/012982

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10118271	A1	14-03-2002	NONE	
DE 3602587	A1	30-07-1987	NONE	
DE 2822912	A1	29-11-1979	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012982

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 101 18 271 A1 (HENKEL KGAA) 14. März 2002 (2002-03-14) Ansprüche 1-21	1-12
A	DE 36 02 587 A1 (HOECHST AG; HOECHST AG, 6230 FRANKFURT, DE) 30. Juli 1987 (1987-07-30) Beispiel 1	1-12
A	DE 28 22 912 A1 (HOECHST AG) 29. November 1979 (1979-11-29) Beispiel 26	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

S Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. März 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/03/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lindner, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012982

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10118271	A1	14-03-2002	KEINE	
DE 3602587	A1	30-07-1987	KEINE	
DE 2822912	A1	29-11-1979	KEINE	